

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Domenico SANFILIPPO, et al.

SERIAL NO: 09/557,158

FILED: April 25, 2000

FOR: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF SYNTHETIC GAS

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<b>COUNTRY</b>	<b>APPLICATION NUMBER</b>	<b>MONTH/DAY/YEAR</b>
ITALY	MI2000 A 000026	January 13, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- are submitted herewith
- will be submitted prior to payment of the Final Fee
- were filed in prior application Serial No. filed
- were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- (B) Application Serial No.(s)
  - are submitted herewith
  - will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

William E. Beaumont

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Registration Number 30,996

  
Norman F. Oblon  
Registration No. 24,618



22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)

RECEIVED  
NOV - 9 2000

TC 3700 MAIL ROOM

RECEIVED  
FEB - 2 2001

TC 1700 MAIL ROOM

NOV 07 2000

Mod. C.E. - 1-4-7

**MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO**  
**DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE**  
**UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI**



TC 3700 MAIL ROOM

RECEIVED

NOV - 9 2000

TC 3700 MAIL ROOM

INV. IND.

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per

N. MI2000 A 000026

RECEIVED

NOV - 9 2001

TC 3700 MAIL ROOM

*Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali  
 depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
 risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

Roma, il 31 MAG. 2000

IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE

IL DIRIGENTE

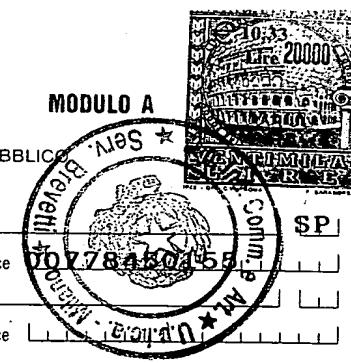
Dr. Mario S.G. Conte

## AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A



## A. RICHIENDENTE (I)

1) Denominazione **SNAMPROGETTI S.p.A.**Residenza **SAN DONATO MILANESE - MI**

codice

SP

2) Denominazione

Residenza

codice

codice

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIENDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome **GENNARI MARCO E ALTRI**cod. fiscale **07562850151**denominazione studio di appartenenza **ENITECNOLOGIE SPA - BREVETTI E LICENZE**via **F. MARITANO**n. **26**città **S. DONATO MILANESE**cap **20097**(prov) **MI**C. DOMICILIO ELETTIVO.destinatario **VEDI SOPRA**

via

n.

città

cap

(prov)

## D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scl)

**FO2C**

gruppo/sottogruppo

## PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI GAS DI SINTESI

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:  SI  NOSE ISTANZA: DATA **11/11/00**N° PROTOCOLLO **11/11/00**

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

1) **SANFILIPPO DOMENICO**3) **MIRACCA IVANO**

cognome nome

2) **PAGGINI ALBERTO**4) **RESCALLI CARLO**

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato

S/R

1) **NESSUNA**

SCIOLGIMENTO RISERVE
Data <b>11/11/00</b>
N° Protocollo <b>11/11/00</b>
<b>RECEIVED</b>
<b>ROCK</b>
<b>11/11/00</b>
<b>11/11/00</b>
<b>11/11/00</b>

## G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI. denominazione



## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) **2**  PROV n. pag. **19** riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)

Doc. 2) **2**  PROV n. tav. **01** disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....

Doc. 3) **1**  RIS lettera di incarico, procura o riferimento procura generale .....

Doc. 4) **1**  RIS designazione inventore .....

Doc. 5) **0**  RIS documenti di priorità con traduzione in italiano .....

Doc. 6) **0**  RIS autorizzazione o atto di cessione .....

Doc. 7) **0**  RIS nominativo completo del richiedente .....

SCIOLGIMENTO RISERVE
Data <b>11/11/00</b>
N° Protocollo <b>11/11/00</b>
<b>RECEIVED</b>
<b>ROCK</b>
<b>11/11/00</b>
<b>11/11/00</b>
<b>11/11/00</b>

8) attestati di versamento, totale lire **365.000. = (TRECENTOSESSANTACINQUEMILA)**

obbligatorio

COMPILATO IL **11/11/2000**

FIRMA DEL(I) RICHIENDENTE(I)

**LIL MANDATARO DR. MARCO GENNARI**CONTINUA SI/NO **NO**DEL PRESENTE ATTO SI RICHIENDE COPIA AUTENTICA SI/NO **SI**

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

**MILANO**codice **15**

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA **MI2000A 000026**

Reg. A.

L'anno millecento

**DUEMILA**

il giorno

**TREDICI**

del mese di

**GENNAIO**

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda di deposito di n.

00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraindicato.

## I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE



**CORTONESI MAURIZIO**

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO, PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA LM/2000/A/0000761 REC. A

NUMERO BREVETTO

BEG. A

**DATA DI DEPOSITO**

DATA DI BILANCIO

130/200

**D. TITOLO**

## PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI GAS DI SINTESI

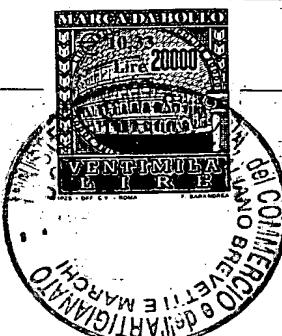
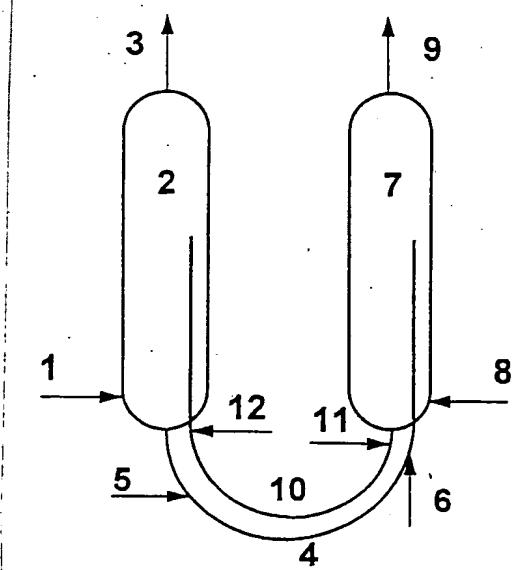
## L. RIASSUNTO

Procedimento per la produzione di gas di sintesi, mediante ossidazione parziale catalitica o autothermal reforming di idrocarburi leggeri, che comprende ossidare parzialmente l'idrocarburo con ossigeno proveniente dalla riduzione di almeno un ossido metallico scelto fra ossido di cromo esavalente, supportato su supporto inerte e modificato con un metallo alcalino e/o alcalino terroso, e ossidi metallici in grado di sostenere autonomamente la reazione di ossidazione parziale catalitica attraverso cicli redox.

RECEIVED

TC 175 - 111 ROOM

## M. DISEGNO



Titolo: Procedimento per la produzione di gas di sintesi

A nome: SNAMPROGETTI S.p.A. con sede in San Donato Milanese,  
viale A. De Gasperi 16.

\*\*\*\*\*

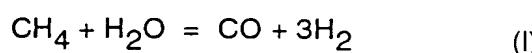
MI 2 0 0 0 A 0 0 0 2 6

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento per la produzione di gas di sintesi.

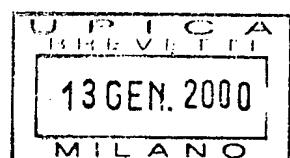
Più in particolare, la presente invenzione si riferisce ad un procedimento per la produzione di gas di sintesi mediante reforming autotermico (autothermal reforming) di idrocarburi leggeri.

Più in particolare ancora la presente invenzione si riferisce ad un procedimento per la produzione di gas di sintesi mediante autothermal reforming di gas naturale e/o metano.

I processi per la produzione di gas di sintesi da idrocarburi leggeri sono noti da tempo. Secondo la tecnica di "steam reforming" il metano, o altro idrocarburo leggero, viene fatto reagire con vapore acqueo ad alta temperatura secondo lo schema di reazione:



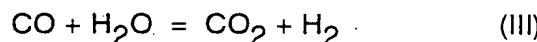
La reazione è fortemente endotermica, richiede infatti circa 50 Kcal per mole di metano convertito, e, pertanto, risulta poco conveniente dal punto di vista industriale per gli alti costi operativi legati ai consumi energetici.



Con l'obiettivo di superare questi limiti è stata proposta una tecnologia alternativa nota come "ossidazione parziale" in quanto il calore necessario per la produzione del gas di sintesi deriva dalla parziale ossidazione del metano, secondo lo schema di reazione:



Con l'ossidazione parziale, inoltre, si formano sempre quantità non trascurabili di anidride carbonica e vapor d'acqua, poiché il metano si trasforma sempre parzialmente anche in questi prodotti (ossidazione totale). Si tende, pertanto, a stabilire anche l'equilibrio della reazione di "shift":



L'elevata esotermicità della reazione di ossidazione parziale ne ostacola l'applicazione industriale poiché in condizioni adiabatiche si raggiungono temperature molto superiori ai 1000°C, con notevole aggravio nei costi di investimento relativi ai materiali ed alle tecnologie costruttive.

Negli ultimi anni si è affermata l'applicazione della reazione di "autothermal reforming", condotta alimentando contemporaneamente ossigeno puro, come fonte primaria di ossigeno, e metano, o altro idrocarburo leggero, con vapore acqueo al reattore di sintesi in modo che avvengano contemporaneamente le reazioni (I) e (II), ed in modo che l'endotermicità dell'una compensi l'esotermicità dell'altra così che non vi sia produzione o consumo netto di calore.. Anche in questo caso, però, il processo risulta poco conveniente poiché l'uso di ossigeno puro come fonte primaria ossidativa richiede la gestione di un'unità criogenica per la separazione dell'aria il cui costo di investimento e di esercizio penalizza fortemente il processo di reforming ossidativo. Infatti, in un processo per la produzione di gas di sintesi mediante "autothermal reforming", più del 50% del costo di produzione è legato alla produzione

di ossigeno. D'altra parte risulta anche poco conveniente usare aria tale quale o arricchita in quanto l'azoto presente nell'aria stessa andrebbe a diluire il gas di sintesi in quantità non accettabile per la maggior parte delle applicazioni.

Per superare quest'ulteriore problema è stato proposto l'utilizzo di ossidi metallici, in grado di essere ridotti dal metano o altro idrocarburo, come fonte primaria di ossigeno. In "Industrial and Engineering Chemistry", vol. 41, N. 6, 1227-1237 (1949) si descrive un processo di ossidazione parziale catalitica del metano dove la fonte d'ossigeno è costituita da ossido di rame che risulta essere un agente ossidante molto attivo e che può essere facilmente riossalato mediante aria. Nel brevetto USA 5.799.482, in particolare, si descrive un processo per la produzione di gas di sintesi nel quale si realizza in continuo l'ossidazione parziale di un idrocarburo leggero, per produrre gas di sintesi, utilizzando come fonte primaria d'ossigeno un ossido metallico capace di subire cicli continui di reazioni di riduzione/ossidazione (redox). Ossidi citati come particolarmente adatti per sostenere i cicli di reazione redox sono gli ossidi di rame, cromo, cobalto, ferro, manganese, le loro miscele o, in alternativa, gli ossidi metallici binari o ternari.

La realizzazione in continuo del processo descritto nel brevetto USA 5.799.482 prevede l'impiego di due reattori a letto fluido. Il primo reattore (autothermal reactor), operante ad una temperatura preferita di 1600-1850° F e ad una pressione di 150-450 psig, contiene l'ossido metallico, ed un eventuale catalizzatore che attivi la reazione di ossidazione parziale secondo gli schemi (II) e (III), ed è alimentato in

continuo con l'idrocarburo leggero da ossidare. Il secondo reattore (combustor/regenerator), operante a temperatura superiore a quella del primo, contiene l'ossido metallico ridotto ed è alimentato in continuo con una miscela combustibile (aria/metano) per bruciare i residui carboniosi presenti sul solido e riossidare il metallo.

I due reattori sono collegati tra loro e si scambiano in continuo l'ossido esausto e l'ossido rigenerato. Secondo questo processo, inoltre, i gas esausti uscenti dal rigeneratore sono miscelati con aria fresca ad alta pressione ed utilizzati in una turbina a gas per produrre energia.

Anche il processo del brevetto USA 5.799.482 non è esente da inconvenienti. Infatti, la riduzione dell'ossido metallico è endotermica e, anche nel caso di ossidazione parziale catalitica pura, per mantenere costante la temperatura di reazione nel primo reattore si fornisce calore riciclando l'ossido rigenerato ad una temperatura superiore a quella di ossidazione, con aggravio dei costi di investimento e di esercizio. Inoltre, l'azione ossidativa dell'ossido deve essere integrata con gas supplementare ossidante, ad esempio ossigeno puro, aria tal quale o aria arricchita, mantenendo, quindi, pur se ridotti, gli inconvenienti delle tecnologie precedenti.

Scopo della presente invenzione è quello di fornire un procedimento per la produzione di gas di sintesi mediante ossidazione parziale catalitica o autothermal reforming nel quale la fonte primaria di ossigeno sia rappresentata da un ossido metallico in grado di subire cicli redox che non presenti gli inconvenienti precedentemente esposti.

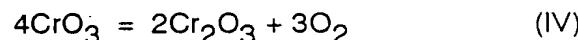
Più in particolare, scopo della presente invenzione è quello di

TC 17 C. 1448 2001  
FEB 22 1981  
RECEIVED



fornire un procedimento per la produzione di gas di sintesi che sia realmente autotermico e che, quindi, non richieda alcun supplemento di calore, fornito ad esempio dall'esterno, tramite l'ossido metallico rigenerato e riciclato, e nel quale la fonte primaria di ossigeno sia rappresentata esclusivamente da un ossido metallico in grado di subire cicli redox, senza ulteriori fonti ossidative.

La Richiedente ha potuto ottenere gli scopi preposti perché ha trovato che esistono ossidi metallici in grado di sostenere la reazione di ossidazione parziale catalitica autonomamente attraverso i sopra citati cicli redox. In particolare è stato sorprendentemente trovato che l'ossido di cromo esavalente è in grado di dare le prestazioni richieste. La reazione di ossidoriduzione del cromo tra gli stati di ossidazione III e VI può essere scritta come:



Poiché la cessione dell'ossigeno da parte dell'ossido di cromo esavalente è leggermente endotermica (9,5 Kcal/mol) mentre la reazione per produrre gas di sintesi da idrocarburi leggeri, ad esempio metano, mediante ossidazione parziale è esotermica (da un minimo teorico di 8,5 Kcal/mol fino a 20-30 Kcal/mole in funzione delle diverse condizioni operative), la reazione globale che avviene nel reattore di sintesi, quando l'ossigeno per l'ossidazione parziale del metano è fornito secondo la reazione (IV), rimane esotermica a differenza di quando l'ossigeno viene fornito dalla riduzione di altri ossidi riportati in letteratura come, ad esempio, il cromo trivale.

Questo fatto porta a due fondamentali vantaggi nello sfruttamento

industriale di questo sistema reattivo:

- la circolazione di solido dal rigeneratore al reattore non deve apportare calore ma solo l'ossigeno necessario alla reazione. Il trasporto del solido può, pertanto, essere ottimizzato su quest'unico parametro;
- il rigeneratore può operare a temperatura minore o uguale a quella del reattore con notevole risparmio nel costo di investimento e diminuzione dei problemi meccanici e costruttivi.

L'uso del cromo esavalente, come fonte primaria d'ossigeno nell'autothermal reforming di idrocarburi leggeri, deve essere considerato veramente sorprendente in quanto risulta impossibile (Mellor, "Inorganic and Theoretical Chemistry" Chtomium, 211-225) ossidare il cromo trivalente a cromo esavalente operando alle condizioni esistenti all'interno del rigeneratore. Pertanto, in teoria, non potrebbe essere utilizzato nei processi di ossidazione parziale dove la fonte primaria di ossigeno proviene da un ossido metallico. Tuttavia, si è visto che fissando il cromo su opportuni supporti, come di seguito illustrato, è stato possibile attuare il processo di ossidazione parziale catalitica di un idrocarburo leggero sfruttando la reazione di ossidoriduzione reversibile del cromo tra gli stati di ossidazione III e VI.

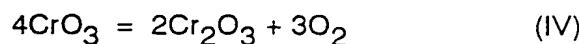
Costituisce, pertanto, oggetto della presente invenzione un procedimento per la produzione di gas di sintesi, mediante ossidazione parziale catalitica o autothermal reforming di idrocarburi leggeri, che comprende ossidare parzialmente l'idrocarburo con ossigeno proveniente dalla riduzione di almeno un ossido metallico scelto fra l'ossido di cromo

esavalente, supportato su supporto inerte e modificato con un metallo alcalino e/o alcalino terroso, e gli ossidi metallici in grado di sostenere la reazione di ossidazione parziale catalitica autonomamente attraverso cicli redox quali l'ossido di argento, l'ossido di nichel e l'ossido di piombo.

Secondo la presente invenzione, gli ossidi sopra menzionati possono essere usati anche in miscela con altri ossidi metallici in grado di subire cicli redox quali, ad esempio, gli ossidi di rame, manganese, vanadio, cerio, titanio, ferro, cobalto, praseodimio, bismuto, zinco, cobalto, antimonio e molibdeno in quantità tali da mantenere globalmente esotermica la reazione di formazione del gas di sintesi. Generalmente tali quantità di ossidi sono comprese fra 0 e 50% in peso, calcolate sul totale.

Ossido metallico particolarmente preferito per il procedimento per la produzione di gas di sintesi oggetto della presente invenzione è l'ossido di cromo esavalente. Costituisce, allora, ulteriore oggetto della presente invenzione un procedimento per la produzione di gas di sintesi, mediante ossidazione parziale catalitica o autothermal reforming di idrocarburi leggeri, che comprende:

- i) ossidare parzialmente l'idrocarburo con ossigeno proveniente dalla reazione di riduzione di un sistema ossidante, comprendente ossido di cromo esavalente, secondo lo schema:



in cui gli ossidi di cromo della reazione (IV) sono supportati su un materiale inorganico inerte modificato con metalli alcalini e/o alcalino-terrosi; e

ii) riossidare il  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  supportato a  $\text{CrO}_3$  mediante aria in un reattore mantenuto ad una temperatura sostanzialmente uguale o inferiore a quella presente nel reattore dello stadio (i).

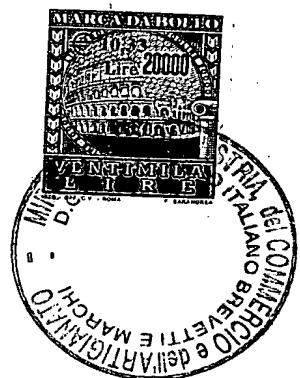
Secondo la presente invenzione, quindi, il sistema ossidante comprende ossido di cromo VI da solo o, in alternativa, ossido di cromo VI in miscela con altri ossidi metallici, in grado di subire cicli redox quali, ad esempio, gli ossidi precedentemente citati, in proporzioni tali da mantenere globalmente esotermica la reazione di formazione del gas di sintesi. Anche in questo caso, tale proporzione di ossidi è generalmente compresa fra 0 e 50% in peso, calcolata sul totale.

L'ossido di cromo III, promosso con un ossido alcalino e/o alcalino terroso, ad esempio con ossido di potassio, è supportato su una allumina microsferoidale (diametro medio delle particelle compreso tra 40 e 100 micron) modificata con aggiunta di silice (0,1-10%), preferibilmente tra 1 e 3%. La superficie specifica dell'allumina è compresa tra 30 e 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , mentre la quantità dell'ossido di cromo varia tra 1 e 30% in peso e quella dell'ossido di potassio tra 1 e 10% in peso, rispetto al totale. Il catalizzatore viene preparato per "incipient wetness" dell'allumina con una soluzione acquosa contenente disciolta la opportuna quantità di potassio bicromato per formulare il catalizzatore con il carico stabilito di ossido di cromo III. Nel caso si voglia ottenere un rapporto molare Cr/K diverso da 1 si può effettuare la impregnazione con un precursore per il cromo differente dal bicromato, e così pure per il potassio. Dopo l'impregnazione, l'impregnato viene essiccato nel campo di temperatura compreso tra 100 e 120°C per 4 ore, ed infine l'essiccato

TC 1763145 ROOM

FEB 12 1991

RECEIVED



è calcinato nel campo di temperatura tra 800 e 900°C per 4 ore.

Più in particolare ancora, costituisce oggetto della presente invenzione un procedimento continuo per la produzione di gas di sintesi mediante autothermal reforming di idrocarburi leggeri che comprende:

- a) alimentare ad un primo reattore d'ossidazione parziale a letto fluido, contenente un solido del tipo sopra descritto, comprendente  $\text{CrO}_3$ , nello stato parzialmente ossidato, la corrente idrocarburica in fase gas;
- b) scaricare dalla testa del primo reattore una corrente gassosa costituita essenzialmente da  $\text{H}_2$ , CO e, eventualmente, dalla fase idrocarburica non reagita;
- c) raccogliere al fondo del primo reattore un solido contenente ossido di cromo III e alimentare lo stesso ad un secondo reattore di rigenerazione a letto fluido mantenuto ad una temperatura sostanzialmente uguale o inferiore a quella presente nel reattore di ossidazione;
- d) alimentare al fondo del secondo reattore di rigenerazione una corrente d'aria ad alta temperatura;
- e) riciclare il solido rigenerato al primo reattore di ossidazione.

Qualsiasi idrocarburo leggero può essere utilizzato nel procedimento oggetto della presente invenzione. Generalmente si utilizzano paraffine leggere, come metano o etano, o, in alternativa, gas di petrolio liquefatto (LPG), gas di raffineria, nafta, come "virgin naphtha" o "cracked naphtha", ecc. Corrente idrocarburica preferita è, tuttavia, il metano.

Nel primo reattore di ossidazione a letto fluido viene mantenuta una temperatura compresa fra 800 e 1100°C, preferibilmente tra 900 e 1000°C, ed una pressione tra 0,5 e 5 Mpa, preferibilmente tra 1 e 3 Mpa. Data l'efficienza della reazione di ossidazione parziale, questa temperatura è raggiunta e mantenuta costante dalla esotermicità della reazione stessa, senza richiedere forniture supplementari di calore dall'esterno o ulteriori fonti ossidative. La corrente idrocarburica viene alimentata al primo reattore dopo essere stata preriscaldata ad una temperatura compresa fra 400 e 600°C.

Il gas di sintesi così ottenuto, dopo essere stato scaricato dal primo reattore, viene raffreddato, con recupero di calore, e trattato per eliminare i sottoprodoti di reazione, ad esempio acqua ed anidride carbonica, e recuperare la fase idrocarburica non reagita. Quindi, dopo filtrazione per eliminare le polveri di materiale solido trascinato, può essere inviato a successive sintesi, ad esempio per produrre metanolo o cere paraffiniche secondo la tecnologia Fischer-Tropsch. A questo scopo la reazione di ossidazione parziale viene condotta con alimentazioni e/o condizioni operative tali da produrre un gas di sintesi con un rapporto molare  $H_2/CO$  adatto alle sintesi sopra menzionate. Generalmente, il rapporto molare  $H_2/CO$  è compreso fra 1 e 4.

Nella reazione di ossidazione parziale dell'idrocarburo leggero secondo la presente invenzione, l'ossigeno viene fornito dal sistema ossidante, ad esempio dal sistema ossidante comprendente ossido di cromo esavalente che si riduce gradualmente secondo lo schema di reazione (IV) a cromo trivalente. Per ottenere un passaggio graduale tra

questi due stati di ossidazione, il solido contenente l'ossido di cromo VI viene caricato nella parte superiore del reattore di ossidazione e mantenuto allo stato fluido, dalla corrente idrocarburica, in modo tale da scendere lentamente verso il basso in controcorrente alla fase gassosa che sale. Durante questa discesa, l'ossido di cromo VI viene ridotto gradualmente a ossido di cromo III, rilasciando l'ossigeno necessario alla reazione di ossidazione parziale.

Sul fondo del primo reattore, pertanto, si raccoglie il solido esausto che viene prelevato in continuo ed alimentato al secondo reattore di rigenerazione a letto fluido. All'interno di questo secondo reattore sono mantenute sostanzialmente le stesse condizioni operative presenti nel primo reattore. Il reattore di rigenerazione opera con temperature uguali o inferiori a quelle presenti nel reattore d'ossidazione parziale, ad esempio con temperature comprese fra 750 e 1050°C, preferibilmente tra 850 e 950°C.

Il reattore di rigenerazione a letto fluido opera sostanzialmente come il primo. Il solido esausto viene caricato nella parte superiore del reattore e mantenuto allo stato fluido da aria preriscaldata in modo tale da scendere lentamente verso il basso in controcorrente alla fase gassosa che sale. Durante questa discesa, il sistema ossidante esausto, ad esempio ossido di cromo III, viene ossidato gradualmente a ossido di cromo VI.

Sul fondo del secondo reattore, pertanto, si raccoglie il solido rigenerato che viene riciclato in continuo al primo reattore. L'aria calda esaurita, consistente essenzialmente di azoto, è raffreddata, filtrata e

scaricata ad un camino.

Nella figura allegata si fornisce uno schema illustrativo e puramente esemplificativo del procedimento in continuo per la produzione di gas di sintesi oggetto della presente invenzione ed in cui il sistema ossidante è costituito da ossido di cromo VI. Con riferimento al disegno, (2) e (7) rappresentano rispettivamente i reattori di ossidazione e rigenerazione mentre (4) e (10) sono le linee di trasporto che convogliano rispettivamente il solido esausto al reattore di rigenerazione e il solido riossidato al reattore di ossidazione.

Nel reattore (2), l'idrocarburo leggero (1), ad esempio metano, è alimentato alla base tramite un opportuno distributore, non illustrato in figura, e, risalendo, mantiene il solido in stato fluido ossidandosi parzialmente. Il gas di sintesi così ottenuto è scaricato di testa tramite (3).

L'ossido di cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , supportato su materiale inorganico inerte, ad esempio, allumina, si raccoglie sul fondo del reattore (2) ed è convogliato pneumaticamente attraverso la linea (4) e con immissioni di gas di trasporto, ad esempio aria o azoto, (5) e (6) nella parte superiore del reattore di rigenerazione (7).

Nel reattore (7), l'aria per ossidazione (8), eventualmente arricchita in ossigeno, è alimentata alla base tramite un opportuno distributore, non illustrato in figura, e, risalendo, mantiene il solido in stato fluido ossidando il cromo III a cromo VI. L'aria esausta è scaricato di testa tramite (9).

L'ossido di cromo  $\text{CrO}_3$ , sempre supportato su allumina, si

TC 170  
RECEIVED  
RE 100M



raccoglie sul fondo del reattore (7) ed è convogliato pneumaticamente attraverso la linea (10) e con immissioni di gas di trasporto, ad esempio metano, (11) e (12) nella parte superiore del reattore di ossidazione (2).

Allo scopo di meglio comprendere la presente invenzione e per mettere in pratica la stessa, di seguito si riporta un esempio illustrativo e non limitativo.

#### ESEMPIO 1

Si fa riferimento al disegno di figura allegata dove il reattore di ossidazione ha un diametro interno di 3,5 cm ed il rigeneratore un diametro interno di 5 cm 3600 grammi di materiale solido in forma di particelle microsferoidali con diametro medio di particella pari a 70 micrometri sono caricati all'interno dei due recipienti. Il materiale è costituito da allumina contenente l'1,6% di silice e impregnata con 20% in peso di  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e 3% in peso di ioni potassio. La procedura di preparazione è identica a quella sopra descritta.

Una volta fluidizzato il catalizzatore nei due recipienti di reazione, si ottiene la seguente distribuzione di materiale solido: 2000 grammi sono presenti nel rigeneratore, 1400 grammi sono presenti nel reattore e i rimanenti 200 grammi sono equamente suddivisi tra le due linee di trasporto.

Il trasporto di catalizzatore tra i due recipienti viene regolato in modo tale da avere, nei due sensi, una portata pari a 25 Kg/h di materiale solido.

Il rigeneratore viene mantenuto alla temperatura di 700°C ed alla pressione di 2 MPa. Al rigeneratore viene alimentata una portata di 650

Nl/h di aria preriscaldata a 700°C. L'ossigeno contenuto nell'aria reagisce con l'ossido di cromo III, distribuito sulla superficie delle particelle, trasformandolo in ossido di cromo VI. In questo modo 3,3 moli/h di  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contenuto nel materiale solido, corrispondenti al 10% circa del cromo totale, vengono trasformate in  $\text{CrO}_3$ .

Il gas effluente dal rigeneratore ha una portata di 538 Nl/h ed è costituito da azoto per il 95,4% (molare) e da ossigeno per il rimanente 4,6%.

Il materiale solido rigenerato viene trasportato pneumaticamente alla sommità del reattore con una portata di 3,3 moli/h di  $\text{CrO}_3$ . Il reattore è alimentato con una portata di 172 Nl/h di metano ed è mantenuto ad una temperatura di 900°C, per l'esotermicità della reazione di ossidazione, ed una pressione di 20 atm.

Nelle condizioni operative del reattore, il  $\text{CrO}_3$  viene ridotto liberando ossigeno che reagisce con il metano per formare gas di sintesi. In particolare, la corrente effluente dal reattore ha una portata di 516 Nl/h e la seguente composizione molare: 60,2% di  $\text{H}_2$ ; 30,6% di CO; 2,5% di  $\text{CO}_2$ ; e 6,5% di  $\text{H}_2\text{O}$  vapore.

#### ESEMPIO 2

Si opera sostanzialmente come nell'esempio 1 ma con un catalizzatore costituito da allumina contenente 1,6% di silice, 3% di  $\text{K}^+$  e impregnata con una miscela di  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$  nel rapporto 20/1 ml. Il reattore è mantenuto ad una temperatura di 900°C.

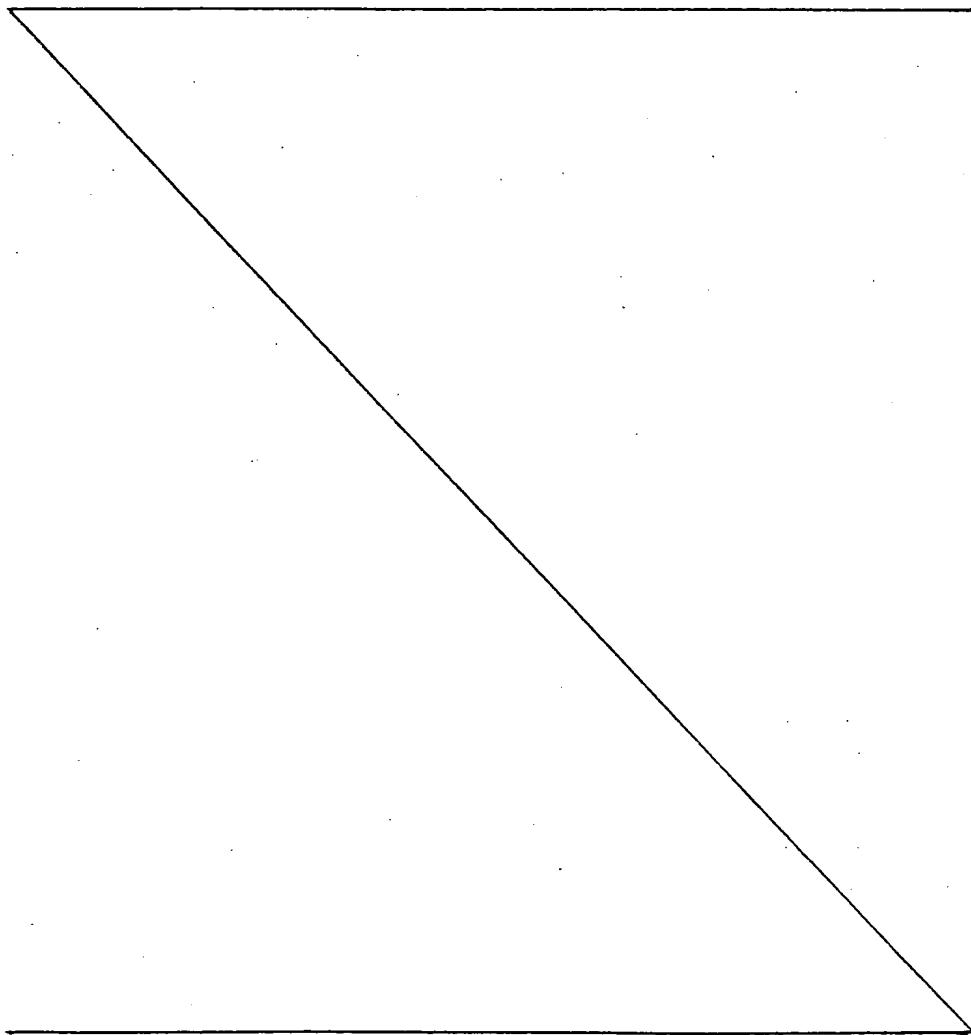
La corrente effluente dal reattore, ovvero il gas di sintesi prodotto, ed i quantitativi di catalizzatore utilizzati sono sostanzialmente uguali a

quelli dell'esempio precedente.

### ESEMPIO 3

Si opera sempre in condizioni analoghe a quelle dell'esempio 1 ma con un catalizzatore costituito da allumina contenente 1,6% di silice, 3 di  $K^+$  e impregnata con una miscela di  $Cr_2O_3/Mn_2O_3$  nel rapporto 20/1 mol. Il reattore è mantenuto ad una temperatura di 900°C.

La corrente effluente dal reattore, ovvero il gas di sintesi prodotto, ed i quantitativi di catalizzatore utilizzati sono sostanzialmente uguali a quelli dell'esempio precedente.



## RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la produzione di gas di sintesi, mediante ossidazione parziale catalitica o autothermal reforming di idrocarburi leggeri, che comprende ossidare parzialmente l'idrocarburo con ossigeno proveniente dalla riduzione di almeno un ossido metallico scelto fra ossido di cromo esavalente, supportato su supporto inerte e modificato con un metallo alcalino e/o alcalino terroso, e ossidi metallici in grado di sostenere autonomamente la reazione di ossidazione parziale catalitica attraverso cicli redox.

2 Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui gli ossidi metallici in grado di sostenere autonomamente la reazione di ossidazione parziale catalitica attraverso cicli redox sono scelti fra l'ossido d'argento, l'ossido di nichel e l'ossido di piombo.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui l'ossido di cromo VI o gli altri ossidi in grado di sostenere autonomamente la reazione di ossidazione parziale catalitica attraverso cicli redox sono impiegati in miscela con altri ossidi metallici, in grado di subire cicli redox, in proporzioni tali da mantenere globalmente esotermica la reazione di formazione del gas di sintesi.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui l'ossido metallico è l'ossido di cromo esavalente.

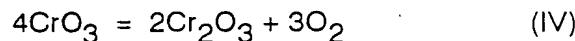
5. Procedimento per la produzione di gas di sintesi, mediante ossidazione parziale catalitica o autothermal reforming di idrocarburi leggeri, che comprende:

i) ossidare parzialmente l'idrocarburo con ossigeno proveniente dalla

RECEIVED  
FEB - 2 1961  
TC 1705 MAIL ROOM



reazione di riduzione di un sistema ossidante, comprendente ossido di cromo esavalente, secondo lo schema:



in cui gli ossidi di cromo della reazione (IV) sono supportati su un materiale inorganico inerte modificato con metalli alcalini e/o alcalino-terrosi; e

- ii) riossidare il  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  supportato a  $\text{CrO}_3$  mediante aria, in un reattore mantenuto ad una temperatura sostanzialmente uguale o inferiore a quella presente nel reattore dello stadio (i).

6. Procedimento secondo la rivendicazione 5, in cui il sistema ossidante comprende ossido di cromo VI in miscela con altri ossidi metallici, in grado di subire cicli redox, in proporzioni tali da mantenere globalmente esotermica la reazione di formazione del gas di sintesi.

7. Procedimento in continuo per la produzione di gas di sintesi mediante autothermal reforming di idrocarburi leggeri, secondo la rivendicazione 5 o 6, che comprende:

- a) alimentare ad un primo reattore d'ossidazione parziale a letto fluido, contenente un solido, comprendente  $\text{CrO}_3$ , la corrente idrocarburica in fase gas;
- b) scaricare dalla testa del primo reattore una corrente gassosa costituita essenzialmente da  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  e, eventualmente, dalla fase idrocarburica non reagita;
- c) raccogliere al fondo del primo reattore un solido contenente ossido di cromo III e alimentare lo stesso ad un secondo reattore di rigenerazione a letto fluido mantenuto ad una temperatura

sostanzialmente uguale o inferiore a quella presente nel reattore di ossidazione;

- d) alimentare al fondo del secondo reattore di rigenerazione una corrente d'aria ad alta temperatura;
- e) riciclare il solido rigenerato al primo reattore di ossidazione.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 7, in cui nel primo reattore di ossidazione a letto fluido viene mantenuta una temperatura compresa fra 800 e 1100°C ed una pressione tra 0,5 e 5 Mpa.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 7 o 8, in cui nel secondo reattore di rigenerazione sono mantenute sostanzialmente le stesse condizioni operative presenti nel primo reattore.

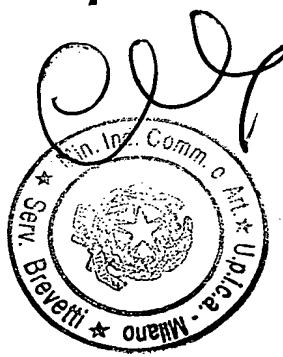
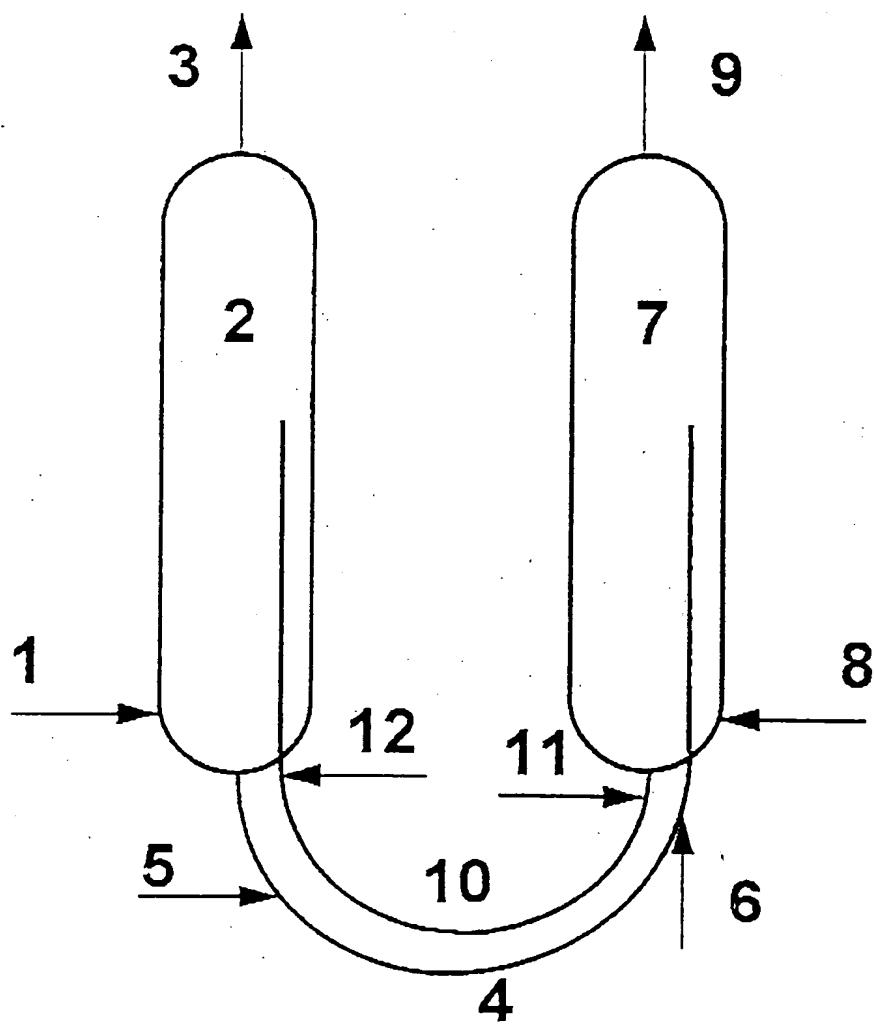
Milano, 113 GEN. 2000

Il Mandatario Dr. Marco GENNARI

GBC



MI 2000A000026



*Maneggiare*



22850

PATENT TRADEMARK OFFICE

091557 158